

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-150969

(43)Date of publication of application : 31.05.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 04-295008

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
TOSHIBA BATTERY CO LTD
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 04.11.1992

(72)Inventor : ONO AKIRA
KOYAMA AKIRA
ASAMI YOSHIKI
NOSE HIROYOSHI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new secondary battery excellent in the cycle property and preservation characteristic and having high safety.

CONSTITUTION: A negative electrode of a nonaqueous secondary battery is made of a carbon material, the electrolyte of an electrolytic solution is Lewis acid double salt expressed by LiSF_n , a main solvent is a mixed solvent of cyclic ester carbonate and cyclic ester at 10:90 to 80:20wt.%, and noncyclic ester of 5 to 60wt.% is contained in the mixed solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3213407

[Date of registration] 19.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-150969

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl.⁵

H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-295008

(22)出願日 平成4年(1992)11月4日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 小野 晃

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【目的】 サイクル性、保存特性に優れ、かつ安全性の高い新規な二次電池を得る。

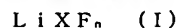
【構成】 負極が炭素質材料、電解液の電解質が

LiXF_n

で示されるルイス酸復塩であり、かつ主溶媒が重量比で環状炭酸エステル/環状エステル=10/90~80/20の混合溶媒であり、かつ該混合溶媒に対し非環状エステルが5~60重量%含有されている非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、及び有機電解液を基本構成とする二次電池であって、該負極が炭素質材料からなり、該有機電解液の電解質が一般式 (I)



(式中Xは、B、P、As、Sbで、nはXがBの時は4で、P、As、Sbの時は6である) で示されるルイス酸複塩であり、かつ主溶媒が重量比で環状炭酸エステル/環状エステル=10/90~80/20の混合溶媒であり、且つ該混合溶媒に対し非環状エステルが5~60重量%含有されていることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、サイクル性、保存特性に優れ、且つ安定性の高い新規な二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、有機電解液を用いた二次電池は、高いエネルギー密度を有することから注目を集めている。

【0003】 従来、かかる有機電解液の電解質として、過塩素酸塩系のものが主として検討されてきている。過塩素酸塩系の電解液は電気伝導度が高く、優れた性質を有している反面、これらを用いた二次電池は、高温放置、過充電、短絡等の厳しい環境下において、性能劣化、内圧上昇、更には爆発といった現象を示すという大きな欠点があった。

【0004】 一方、かかる欠点を改善するものとして、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のルイス酸複塩タイプの電解質も知られている。しかしながら、かかるルイス酸複塩タイプの電解質を用いた場合、二次電池としての基本性能、例えば、サイクル特性、自己放電等の面で必ずしも満足できるものではなかった。もちろん、これらの欠点を改善せんとする試みは既になされており、例えば特開昭61-214377において、アミン系の添加剤の添加により、これらの性能改良が試みられているが、その改良はまだ満足されるものではなかった。

【0005】 又、特開平2-215059号公報において環状炭酸エステルと環状エステルとルイス酸複塩とからなる新しい電解液系が提案されており性能面の著しい向上が見られること、特に負極活物質として炭素質材料を用いた電池系に特に有用であることが開示されている。

【0006】 かかる電解液が見出されることにより性能面の向上と共に、安全面での向上も見られるが必ずしも満足されるものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる前記の電解液系を用いた電池の安全性、特に高温加熱時、火中投入等の異常状態の際に内圧上昇による缶の破壊等の現象を未然に防止するためになされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば正極、負極、及び有機電解液を基本構成とする二次電池であって、該負極が炭素質材料からなり、該有機電解液の電解質が一般式 (I)



(式中Xは、B、P、As、Sbで、nはXがBの時は4で、P、As、Sbの時は6である) で示されるルイス酸複塩であり、かつ主溶媒が重量比で環状炭酸エステル/環状エステル=10/90~80/20の混合溶媒であり、且つ該混合溶媒に対し非環状エステルが5~60重量%含有されていることを特徴とする二次電池を提供する。

【0009】 前記混合溶剤系に非環状エステルを添加することにより前述の如く高温加熱時、火中投入等の異常時に内圧上昇に伴うガス噴出挙動が著しく改善される。その理由については未だ定かではないが、かかる非環状エステルがガス噴出時に蒸発潜熱を奪うことによる内部冷却効果によるものではないかと推察される。

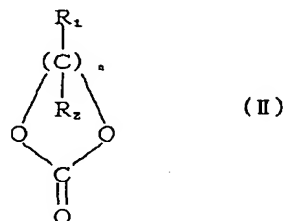
【0010】 本発明でいう電解質 LiXF_n とは、 $\text{LiF} + \text{XF}_n \rightarrow \text{LiXF}_n$

で表わされるルイス酸複塩で、具体例としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 が挙げられる。

【0011】 本発明でいう環状炭酸エステルとは、一般式 (II)

【0012】

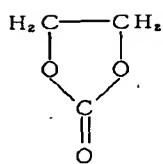
【化1】



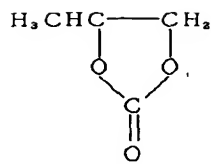
【0013】 (n=2, 3, 4, R₁, R₂は水素又は任意のアルキル基で表わされ、具体例として以下のものが挙げられる。)

【0014】

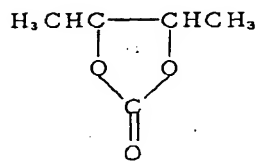
【化2】



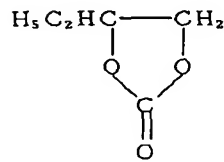
エチレンカーボネート



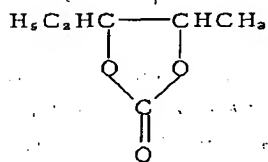
プロピレンカーボネート



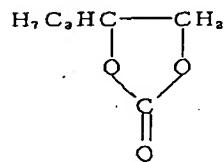
2, 3-ブチレンカーボネート



1, 2-ブチレンカーボネート

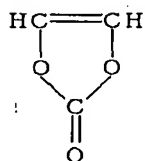


2, 3-ペンテンカーボネート

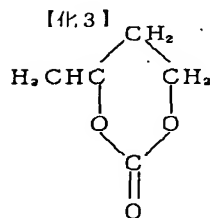


1, 2-ペンテンカーボネート

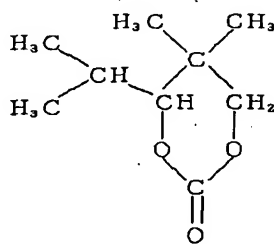
【0015】



ビニレンカーボネート



2-メチルプロピレンカーボネート



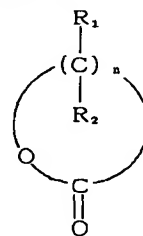
4-イソプロピル-5, 5-ジメチルプロピレンカーボネート

【0016】本発明でいう環状エステルとは、一般式

(III)

【0017】

【化4】

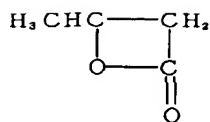
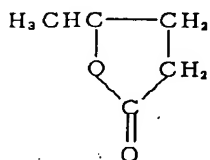
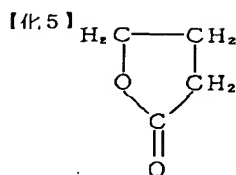
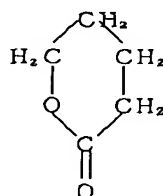


(III)

【0018】(n=2~5

R₁, R₂は水素又は任意のアルキル基で表わされ、例えば、以下のものが挙げられる。)

【0019】

 β -ブチロラクトン γ -バレロラクトン γ -ブチロラクトン δ -バレロラクトン

【0020】本発明において、溶媒の混合比率は、重量比で環状炭酸エステル／環状エステル＝10／90～80／20がよい。好ましくは環状炭酸エステル／環状エステル＝20／80～70／30である。更に好ましくは環状炭酸エステル／環状エステル＝20／80～60／40である。環状炭酸エステル／環状エステルが80／20より大きい場合は、自己放電増大のため、好ましくない。環状炭酸エステル／環状エステルが10／90より小さい場合は、サイクル性劣化のため、好ましくない。

【0021】この非環状エステルは総炭素数が2～12の範囲が好ましい。総炭素数が12を超す場合はガス噴出挙動の改善効果が不十分であり好ましくない。添加量は前記混合溶剤に対して5～60重量%でなければならない。好ましくは5～45重量%、更に好ましくは10～35重量%である。

【0022】5重量%未満の場合はガス噴出挙動の改善効果が不十分であり好ましくない。60重量%を超す場合は電池性能に対し悪影響が及ぼされ好ましくない。

【0023】かかる非環状エステルの具体例としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸オクチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ノニル等が挙げられる。

【0024】本発明で負極として用いられる炭素質材料は特に限定されるものではないが、有機高分子化合物、ピッチ、石炭、木材等を焼成炭化して得られるもの、有機物質の気相炭化成長反応により得られるもの、天然黒鉛等の天然産出炭素質材料等を例示することができる。

【0025】例えば、特開昭58-35881号、特開昭59-173979号、特開昭59-207568号公報等に記載の活性炭、グラファイト等の炭素質材料、特開昭59-173979号公報等に記載のフェノール系樹脂等の焼成炭化物等が挙げられ、更に例えば特開

昭62-122066号公報で開示されている特定構造を有する炭素質材料、即ち水素／炭素の原子比が0.15未満であり、また、X線回折により求めた(002)面の面間隔が3.37Å以上、C軸方向の結晶子の大きさが150Å以下の条件範囲を満足する炭素質材料が挙げられる。更には特公平4-24831号公報で開示されている特定構造を有する炭素質材料、即ちX線回折における結晶厚み $L_c(i)$ と真密度 $\rho(g/cm^3)$ の値が条件。

【0026】 $1.80 < \rho < 2.18$ 、 $15 < L_c$ かつ
 $120\rho - 227 < L_c < 120\rho - 189$

好ましくは

$1.80 < \rho < 2.18$ 、 $15 < L_c$ かつ
 $120\rho - 227 < L_c < 120\rho - 196$

更に好ましくは

$1.96 < \rho < 2.16$ 、 $15 < L_c$ かつ
 $120\rho - 227 < L_c < 120\rho - 196$

を満たす範囲にある炭素質材料を用いることにより本発明の効果がより一層発揮される。

【0027】正極としては特に限定されるものではないが、例えば、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_2 、 FeS_2 等の金属硫化物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MoO_3 等の金属酸化物、 $Li_{(1-x)}MnO_2$ 、 $Li_{(1-x)}CoO_2$ 、 $Li_{(1-x)}NiO_2$ 、 $Li_{(1-x)}Co_ySn_zO_2$ 等のアルカリ金属特にリチウム含有複合金属酸化物等が挙げられる。

【0028】本発明の非水系二次電池を組立てる場合の基本構成要素として、更にはセパレーターが挙げられる。セパレーターとしては特に限定されないが、織布、不織布、ガラス織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられるが、例えば特開昭58-59072号に開示される合成樹脂微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜が、厚み、強度、膜抵抗の面で好ましい。

【0029】更に要すれば、集電体、端子、絶縁板等の部品を用いて電池が構成される。又、電池の構造として

は、特に限定されるものではないが、正極、負極、更に要すればセパレーターを単層又は複層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極、更に要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池等の形態が一例として挙げられる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に特に限定されるものではない。

【0031】実施例1

LiCoO₂を正極活物質とし、グラファイトおよびアセチレンブラックを導電剤とし、フッ素ゴムを結着剤とし各々LiCoO₂:グラファイト:アセチレンブラック:フッ素ゴム=88:7:5:2.5:2の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとして、Al箔に塗布乾燥したシートを正電極とし、ニードルコークス粉末を負極活物質とし、フッ素ゴムを結着剤としニードルコークス:フッ素ゴム=95:5の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとしてCu箔に塗布乾燥したシートを負電極とし、ポリエチレン製微多孔膜をセパレーターとして介し、図1、図2に示す缶底刻印タイプのラプチャー構造(缶底部の切裂圧力4

0kg/cm²設定)を有する単二型の電池を作製した。なお、電解液としてはプロピレンカーボネートとγ-ブチロラクトンの混合溶媒(重量比=50:50)に、30重量%の酢酸エチルを添加し、LiBF₄を1mol/lとなるよう溶解した電解液を用いた。

【0032】この電池を安全性試験として、定電圧4.2Vでフル充電状態とし、250℃のホットプレート上で加熱試験を行い、ガス噴出挙動を観察した。その結果を表2に示す。

【0033】また、性能試験として充放電サイクル試験(充電:4.2V定電圧、250mA放電:2.7V終止電圧、250mA)を行い、100サイクル後の容量保持率を表3に示す。

【0034】実施例2以下

実施例1において非環状エステル及びその添加量を表1に示すように変えた以外は全く同じ操作を行った。

【0035】比較例1以下

実施例1において非環状エステル及びその添加量を表1に示すように変えた以外は全く同じ操作を行った。

【0036】

【表1】

	非環状エステル	添加量(%)
比較例1	—	—
" 2	酢酸エチル	2
実施例2	酢酸ブチル	5
" 3	プロピオン酸メチル	10
" 4	ギ酸プロピル	20
" 5	酢酸メチル	40
" 6	酢酸エチル	60
比較例3	酪酸ノニル	30
" 4	酢酸ブチル	70

【0037】

【表2】

	ラブチャードиск 作動温度 (℃)	缶ふたのふくれ 幅 (mm)	ガス噴出 挙動
比較例 1	198	2.5	はげしい
" 2	190	2	はげしい
実施例 1	176	0	おだやか
" 2	182	0.5	おだやか
" 3	183	1	おだやか
" 4	178	0.5	おだやか
" 5	174	0	おだやか
" 6	170	0	おだやか
比較例 3	195	2	はげしい
" 4	166	0	おだやか

【0038】

【表3】

	100サイクル後の容量保持率 (%)
比較例 1	92
" 2	93
実施例 1	94
" 2	92
" 3	90
" 4	93
" 5	93
" 6	90
比較例 3	91
" 4	67

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、サイクル性、保存特性に優れ、且つ安全性の高い新規な二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

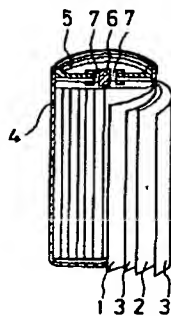
【図1】実施例、比較例に用いた二次電池の断面図である。

【図2】同電池の底面図である。

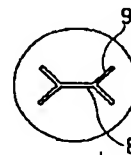
【符号の説明】

- 1 正電極
- 2 負電極
- 3 セパレーター
- 4 電池缶
- 5 封口蓋
- 6 ハーメチックシール用正極端子
- 7 絶縁性ガラス
- 8 直線切欠溝
- 9 分岐切欠溝

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小山 章

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 阿左美 義明

東京都品川区南品川 3-4-10 東芝電池
株式会社内

(72)発明者 能勢 博義

東京都品川区南品川 3-4-10 東芝電池
株式会社内